

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-121261

(43)Date of publication of application : 09.05.1990

(51)Int.CI.

H01M 4/68

H01M 4/14

(21)Application number : 63-273480 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1988 (72)Inventor : HOSHIHARA NAOTO
YUKI MASAYOSHI
SUZUI YASUHIKO
TAKAHASHI KATSUHIRO
KAWASE TETSUSHIGE

(54) LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the charge-restoration property by regulating the antimony amount in a lead alloy grid to be 0.005wt.% to 0.25wt.% to the amount of the positive electrode active substance.

CONSTITUTION: The maintenance property is related strongly with the antimony amount in the grid alloy, and the antimony amount in the lead alloy grid is regulated to be 0.005wt.% to 0.25wt.% to the positive electrode active substance amount. The grid alloy is formed by combining a lead-calcium-tin system alloy and a lead-antimony system alloy. As a result, while the balance of the self-discharge amount of the active substance and the overcharge amount is maintained by the ratio of the antimony, the adhesion property at the interface of the active substance and the grid is improved. Consequently, the charge-restoration property can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-121261

⑬ Int. Cl. 6

H 01 M 4/68
4/14

識別記号

府内整理番号

A 6821-5H
Q 8222-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)5月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 鉛蓄電池

⑯ 特 願 昭63-273480

⑯ 出 願 昭63(1988)10月28日

⑰ 発明者	星原直人	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	結城正義	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	鈴井康彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	高橋勝弘	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	川瀬哲成	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰ 代理人	弁理士 粟野重幸	外1名	

明細書

1. 発明の名称

鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

(1) 鉛合金格子と活性質とから成る陽極板において、鉛合金格子中のアンチモン量が活性質量に対して0.006wt% ~ 0.260wt%であることを特徴とした鉛蓄電池。

(2) 格子合金が鉛-カルシウム-錫系合金と、鉛-アンチモン系合金の組合せからなる特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は鉛蓄電池の改良に関するものであり、とくにメンテナンスフリータイプの自動車用鉛蓄電池の充電回復性の改善をはかるものである。

従来の技術

鉛蓄電池用格子体には従来から鉛-アンチモン系合金が使われてきた。アンチモンは鋳造式格子体の鋳造性を改善し、格子体の機械的強度を高め

るために用いられて来た。しかしながら、電池性能の自己放電を促進し、減液量を増加させる欠点があった。そのため、電池の長期(3ヶ月以上)在庫ができず補充電が頻繁に求められる。さらに、使用中は補水管理の徹底が求められ、怠ると液枯れを起こす。

このように保守管理が煩わしいので、市場からメンテナンスフリーが強く要望された。そこで、アンチモンの量を減らした低アンチモントイプが開発され、メンテナンス性能の緩和がはかられたが、本質的な改良までには至らなかった。つぎに開発されたのが、アンチモントリーフリータイプの新しい格子合金である鉛-カルシウム系合金であった。この鉛-カルシウム系合金格子により、メンテナンスフリー性能が大幅に改良された。また、製造方法も従来の鋳造方式に変わるエキスバンド方式が開発された。このエキスバンド方式は連続した鉛合金シートに切断部を入れて押し開くようにしてつくられる。このように生産性にすぐれたエキスバンド方式が急速に普及してきた。

発明が解決しようとする課題

近年メンテナンスフリー電池が主力商品として普及してきた。ところが、アンチモンフリーの格子合金系では、充電回復性が悪い欠点があった。

そこで本発明は優れたメンテナンス性能を有し、かつ充電回復性の改善をはかるものである。

課題を解決するための手段

本発明は、格子合金中のアンチモン量が、陽極活物質量に対して0.006wt%以上0.25wt%以下に調整することにより、充電回復性の改善をはかったものである。

また、格子の機械的強度が強く、かつ、メンテナンス性能の向上をはかるために、鉛-カルシウム-錫系合金と鉛-アンチモン系合金とから構成した格子体を用いるものである。

作用

アンチモンフリーの鉛-カルシウム系合金を格子体に用いた場合、過放電状態で長期間放置されると充電されにくい欠点があった。これは、格子と活物質との界面に不導体層が形成されるためと

量と過充電電流のバランスがアンチモンの比率により保たれるとともに、活物質と格子との界面の密着性を改善するためと考えられる。とくにアンチモンによる電位低下と $\alpha - PbO_2$ の生成比率とに関係してくるものと思われる。そのため、格子中のアンチモンは均一に分散されても、格子表面に偏在しても同様の効果が得られた。

一方、生産性に優れたエキスパンド格子は、圧延シートを母材とし使用するが、鉛-アンチモン系合金は圧延すると再結晶化して格子の機械的強度が低下する。そこで、鉛-カルシウム-錫系合金を母材に、鉛-アンチモン系合金を組み合わせる方法で、格子強度の維持をはかることが可能である。

実施例

つぎに、本発明の特徴を実施例で示す。

鉛-0.07wt%カルシウム-0.25wt%錫三元合金の圧延シートをエキスパンド加工した後、鉛-3.0wt%アンチモン合金を溶解した釜の中を通過させ、格子表面に鉛-アンチモン合金層を形成さ

推定された。そこで格子表面に錫が1.0%以上有する層を形成させることにより、改善された。

しかしながら、長期間使用していると、充電不足になって寿命となるケースがあり、クレームの大きな要因となっている。メンテナンスフリー電池は過充電電流が非常に少ないので充電電気量が不足したり、液の拡散が不十分で液比重の差が生じるなどの現象と関連していると考えられる。また、充電不足の原因は格子と活物質の両面から起るものと考えられる。

メンテナンス性能は格子合金中のアンチモン量と強い関連がある。しかし、充電回復性については格子と活物質間の密着性を改善し、活物質の電気化学的特性がアンチモンの量によって改善されることがわかった。

その結果、格子合金中のアンチモン量が活物質量に対して0.25wt%以下であれば、メンテナンス性能は約1.0%以下に維持するとともに、充電不足が解消された。アンチモン量が0.007wt%以上で効果があった。これは、活物質の自己放電

せた。

つぎに、鉛粉と希硫酸と水とを練合した鉛ペーストをこの格子体に充填し、乾燥熟成して極板をつくった。

この陽極板と通常の鉛-カルシウム合金製エキスパンド格子を用いた陰極板を用いて電池Aを試作した。

さらに、アンチモンの量1.0wt%, 1wt%, 0wt%をそれぞれディップさせた格子を用いて、同様に電池B, C, Dをつくった。

これら電池A, B, C, Dはいずれも5HR容量が48Ahの電池である。

これらの電池を使い、9.6Aで2時間放電した後、14.0Vで3時間充電（最大電流9.6A）を繰り返し行なった。

そして、放電2時間後の電圧が10.5V以下になった場合を寿命とした。

その結果を第1図に示す。

図から明らかのように、電池A, B, Cは優れた寿命性能を得た。しかし、従来例のDは短寿命

であった。この電池Dを9.6 A の定電流で6.6時間充電した後に、9.6 Aで10.6Vになるまで放電をすると、4時間6分の持続時間有していた。のことから、従来例の電池は充電不足で寿命になっていた事が確認された。

なお、電池A, B, Cに用いた陽極板の活物質量とアンチモンの重量比率はA:0.15%, B:0.6%, C:0.05% であった。

寿命試験中の減容量は電池Dに比較して、電池A, Cはそれらより2%増加していたが、電池Bは20%と大幅に増加し、メンテナンス性能が低下した。

以上の結果から本発明はメンテナンス性能を維持し、充電回復性の改善をはかることができると言える。

尚、実施例では鉛-アンチモン合金をディップさせる例を示したが、格子中に添加しても同様の結果が得られた。また、鉛-アンチモン合金または鉛-アンチモン-錫の三元合金を鉛-カルシウム系合金の表面に圧着する方法でも良い。

発明の効果

本発明は市場の要求が強いメンテナンスフリー バッテリーで、充電回復性に優れた電池を提供するものであり、その工業的価値は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の電池の寿命試験結果を示す図である。

代理人の氏名 井理士 葉野重幸ほか1名

第1図

